Lane Medical Library

Ein Beitrag zur Kenntnis des Cyanamids und seiner Substitutionsprodukte.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

Von

Alfred Engelhardt

aus Elberfeld.

Tag der Promotion: 10. November 1911.

Referenten:

Prof. Dr. **E. Fischer.**

Prof. Dr. **W. Nernst.**

Emil Ebering, Verlagshandlung, Berlin NW., Mittelstr. 39.

Meiner lieben Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/einbeitragzurken0000alfr

Einleitung.

Das Cyanamid ist zuerst von Bineau dargestellt worden, indem dieser Forscher gleichzeitig Ammoniak und Chlorcyan in Aether einleitete. Hierbei findet eine Umsetzung nach folgender Gleichung statt:

$$2NH_3 + CNCl = CN.NH_2 + NH_4Cl.$$

Das Cyanamid entsteht also zusammen mit Ammoniumchlorid. Bineau glaubte jedoch, einen einheitlichen Körper erhalten zu haben und nannte ihn Chlorcyanammoniak.

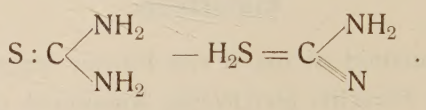
Erst Cloëz und Cannizarro[1] klärten diesen Irrtum auf, indem sie den Bineauschen Versuch wiederholten und aus dem erhaltenen Gemenge einen Körper von der Formel CN_2H_2 isolierten, den sie Cyanamid nannten und dem sie die Konstitution $CN.NH_2$ zuschrieben.

Das Cyanamid ist eine äußerst reaktionsfähige Substanz; bereits durch Vermischen seiner alkoholischen Lösung mit Wasser entsteht der gewöhnliche Harnstoff. Auch Schwefelwasserstoff lagert sich leicht an das Cyanamid unter Bildung von Thioharnstoff an. Bei längerem Stehen an der Luft und durch Erhitzen auf höhere Temperatur geht das Cyanamid in das polymere Dicyandiamid über.

---

1. Liebigs Annalen 78, 228.

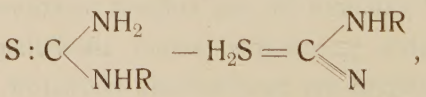
Wie Thioharnstoff leicht aus Cyanamid durch Anlagerung von Schwefelwasserstoff entsteht, so ist es umgekehrt auch möglich, den Thioharnstoff nach einer von Baumann[2] angegebenen Methode durch Entschwefeln, d. h. Abspaltung von Schwefelwasserstoff, in Cyanamid überzuführen:

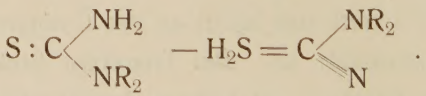


Entsprechend dem zuerst von Bineau ausgeführten Versuch gelang es Cloëz und Cannizzaro[3] substituierte Cyanamide durch Einwirkung von Chlorcyan auf primäre und sekundäre Amine darzustellen:

1. $NH_2R + CNCl = CN.NHR + HCl$,
2. $NHR_2 + CNCl = CH.NR_2 + HCl$.

Eine bequemere Darstellung dieser Derivate ist dann später von Hofmann[4] dadurch erzielt worden, daß er, entsprechend der Baumannschen Darstellung des Cyanamids, monosubstituierte oder aa'disubstituierte Sulfoharnstoffe der Entschwefelung mit Bleiazetat unterwarf:

1. 

2. 

2. Berichte der D. Ch. G. 6, 1376.
3. Liebigs Annalen 90,95.
4. Berichte der D. Ch. G. 3, 264.

Diese Methode ist im allgemeinen bis heute in Gebrauch geblieben, wenn auch die für die Entschwefelung benutzten Mittel vielfach andere geworden sind[5].

Die aromatische Reste enthaltenden Substitutionsprodukte des Cyanamids sind fast immer schön kristallisierte, ziemlich beständige Verbindungen, während die aliphatischen Derivate meist Oele sind.

Von den Arylcyanamiden ist insbesondere das Phenylcyanamid eingehend untersucht worden[6]. Es besitzt deutlich sauren Charakter; das eine am Stickstoff befindliche Wasserstoffatom kann durch Metalle ersetzt werden, besonders leicht z. B. durch Natrium.

Wie W. Traube und A. v. Wedelstädt[7] gezeigt haben, ist es möglich, von diesem Natriumsalz aus zu einer großen Zahl disubstituierter Cyanamide zu gelangen, indem man es mit organischen Halogenverbindungen in Wechselwirkung treten läßt. So gelingt es z. B. leicht, Methylphenylcyanamid durch Einwirkung von Jodmethyl auf Phenylcyanamidnatrium zu erhalten.

Diese Reaktionsfähigkeit des Natriumatoms des Phenylcyanamidnatriums ließ vermuten, daß auch das Natriumsalz des Cyanamids selbst ähnliche Eigenschaften besitzen würde.

Von den Salzen des Cyanamids waren lange Zeit nur diejenigen der Schwermetalle leicht darstellbar. So ist z. B.

---

5. Berichte d. D. Ch. G. 24, 379.
   Berichte d. D. Ch. G. 28, 1305.
   Journal f. Prakt. Chemie (2) 65, 381.
6. Berichte d. D. Ch. G. 18, 3223.
7. Berichte d. D. Ch. G. 33, 1383.

bereits früher das gelbe Silbersalz von R. Schiff und Fileti[8] zu Synthesen von Dialkylcyanamiden benutzt worden. Die Alkalisalze des Cyanamids und die Salze der alkalischen Erden waren bis vor kurzem nur sehr schwierig nach einer von Drechsel[9] angegebenen Methode durch Zusammenschmelzen von Natriumamid und Natriumcyanat zu erhalten:

$$CNONa + NaNH_2 = CN.NNa_2 + H_2O.$$

Diese Methode kommt heute praktisch nicht mehr in Betracht, nachdem es A. Frank und Caro gelungen ist, ein von dem billigen Kalziumcarbid ausgehendes Verfahren zur Darstellung von Cyanamidsalzen aufzufinden. Diese Methode[10] beruht auf der Einwirkung des Luftstickstoffs auf die Carbide der alkalischen Erden, welche im Sinne der folgenden Gleichung stattfindet:

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C.$$

Aus dem so erhaltenen Cyanamidkalzium wird durch Umschmelzung mit Kochsalz das Cyanamidnatrium gewonnen. Das Cyanamidnatrium zeigt stark alkalische Reaktion und löst sich in Wasser unter Erwärmen auf.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. W. Traube habe ich nun versucht, durch Wechselwirkung zwischen dem käuflichen Cyanamidnatrium bezw. Kalzium und organischen Halogenverbindungen zu Substitutionsprodukten des

---

8. Berichte d. D. Ch. G. 10, 428.

9. J. pr. (2) 11, 3071.

10. D. P. 88363 (1895), D. P. 92587 (1895), D. P. 95660 (1896), D. R. P. 108971 (1898), D. R. P. 116087 (1898), D. R. P. 116088 (1898).

Cyanamids zu gelangen. Die in einem zweiten Teil der Arbeit geschilderten Versuche dienen dem Nachweis, daß die von W. Traube und A. v. Wedelstädt beim Phenylcyanamidnatrium beobachtete Ersetzbarkeit des Natriumatoms durch organische Radikale auch für das Naphtylcyanamidnatrium gilt.

Theoretischer Teil.

Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen wurde niemals reines Cyanamidnatrium bezw. Kalzium angewandt, sondern stets die technischen Produkte.

Wurde ein Mol. Cyanamidnatrium mit der doppeltmolekularen Menge Jodmethyl in absolutem Alkohol in Reaktion gebracht, so trat vollständige Auflösung des Cyanamidnatriums ein. Aus der so entstandenen Lösung ließ sich ein bei 163° siedendes Oel isolieren, das durch die Analyse als identisch mit dem bereits von Wallach[11] aus Bromcyan und Dimethylamin dargestellten Dimethylcyanamid erwiesen wurde.

Da die Reaktion zwischen Cyanamidnatrium und Jodmethyl außerordentlich leicht vor sich geht, so durfte man erwarten, daß Brom- und Chloralkyle mit den Cyanamidsalzen in ähnlicher Weise reagieren würden. In diesem Sinne wurde zunächst ein Versuch mit Isoamylbromid ausgeführt. Ein Mol. Cyanamidnatrium wurde mit zwei Mol. Amylbromid zusammengebracht; aus der Reaktionsmasse ließ sich durch Extraktion mit Aether ein bei 14 mm und 134° siedendes Oel erhalten, welches sich als Diisoamylcyanamid erwies:

$$Na_2CN_2 + 2C_5H_{11}Br = 2NaBr + (C_5H_{11})_2.CN_2.$$

---

11. Berichte d. D. Ch. G. 32, 1873.

Bei dem folgenden Versuch reagierten zwei Mol. Benzylchlorid mit einem Mol. Cyanamidnatrium unter Bildung des unsymmetrischen Dibenzylharnstoffes, der bereits früher von Paternò und Spica[12] auf anderem Wege dargestellt worden ist.

In diesem Falle geht also die Reaktion zwischen Benzylchlorid und Cyanamidnatrium noch einen Schritt weiter, indem sich sofort an das entstehende Dibenzylcyanamid die Elemente des Wassers anlagern und der aa'Dibenzylharnstoff entsteht:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!N.CN + H_2O = C\!\!<\!\!\begin{matrix} N\!<\!\begin{matrix} CH_2C_6H_5 \\ CH_2C_6H_5 \end{matrix} \\ O \\ NH_2 \end{matrix}$$

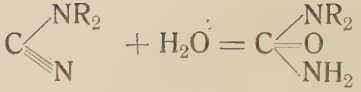
Man darf wohl annehmen, daß diese Harnstoffbildung im Wesentlichen durch den stark alkalischen Charakter des Cyanamidnatriums hervorgerufen wird.

Als nunmehr bei einer Wiederholung des Versuchs statt des Natriumcyanamids das weniger alkalische Kalziumcyanamid angewendet wurde, ließ sich das Dibenzylcyanamid bequem isolieren. Durch den Schmelzpunkt (53,5 °) und die Analyse konnte seine Identität mit dem von Limpricht[13] aus Chlorcyan und Dibenzylamin dargestellte Dibenzylcyanamid erwiesen werden.

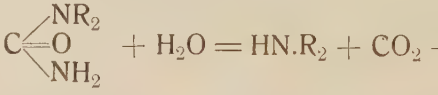
Die Dialkylcyanamide erleiden durch Behandlung mit Alkalien oder Säuren sehr leicht Verseifung, wodurch die Dialkylamine entstehen. Intermediär bilden sich hierbei wahrscheinlich die unsymmetrischen Dialkylharnstoffe:

---

12. Berichte d. D. Ch. G. 9, 81.
13. Liebigs Annalen 144, 317.



Mit dem so gebildeten Harnstoff tritt, in den meisten Fällen sofort, ein weiteres Molekül Wasser in Reaktion und bewirkt eine Spaltung des Harnstoffmoleküls in Dialkylamin, Kohlendioxyd und Ammoniak:

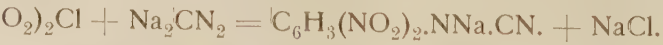


Jedoch beweist das Beispiel des Dibenzylharnstoffs, daß der entstehende Harnstoff mitunter sehr beständig sein kann.

Durchgeführt wurde die Ueberführung des Dialkylçyanamids in das Dialkylamin beim Dibenzylcyanamid. Durch Behandlung desselben mit 20 prozentiger Salzsäure wurde die berechnete Menge Dibenzylaminchlorhydrat erhalten.

Die Tatsache, daß die Reaktion zwischen aliphatischen Halogenverbindungen und Cyanamidnatrium verhältnismäßig leicht stattfindet, ließ erwarten, daß auch gewisse aromatische Halogenkörper in ähnlicher Weise reagieren würden.

Ein Versuch dieser Art wurde mit 1. 2. 4. Chlordinitrobenzol ausgeführt. Aequimolekulare Mengen dieses Körpers und des Cyanamidnatriums wirken auf einander ein unter Bildung von 1. 2. 4. Cyanamidodinitrobenzolnatrium:



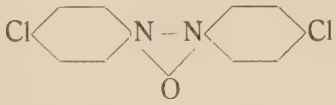
Durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure wurde hieraus das 1. 2. 4. Cyanamidodinitrobenzol erhalten.

Durch Verseifung mit Salzsäure läßt sich das 1. 2. 4. Cyanamidodinitrobenzol leicht in 2. 4. Dinitranilin überführen:

$$C_6H_3(NO_2)_2.NH.CN + 2H_2O = C_6H_3(NO_2)_2NH_2 + CO_2 + NH_3.$$

Es wurde auch ein Versuch ausgeführt, zwei Moleküle des Chlordinitrobenzols mit einem Molekül Cyanamidnatrium in Reaktion zu bringen, doch entstand auch hierbei stets nur Cyanamidodinitrobenzol.

In entsprechender Weise wurde das Cyanamidnatrium mit p.Chlornitrobenzol in Reaktion gebracht, jedoch trat in diesem Falle nur eine Reduktion zu 4.4'Dichlorazoxybenzol ein:



Da derselbe Körper nach den Angaben von Heumann[14] auch durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf p.Chlornitrobenzol entsteht, so darf man annehmen, daß auch hier lediglich der starke alkalische Charakter des Cyanamidnatriums in Erscheinung tritt.

Versuche, das Cyanamidnatrium mit p.Chloranilin und p.Chlorphenol in Reaktion zu bringen, verliefen resultatlos. So erscheint vielleicht die Annahme berechtigt, daß Cyanamidnatrium mit aromatischen Halogenkörpern nur dann reagiert, wenn dieselben Gruppen mit stark saurem Charakter, also z. B. mehrere Nitrogruppen, enthalten.

Aufmerksam gemacht durch die von Ullmann[15] und andern Forschern mit Dimethylsulfat als Methylierungsmittel

14. Berichte d. D. Ch. G. 5, 911.

15. Liebigs Annalen 327, 104.

erzielten guten Resultate, wurde auch die Reaktion dieses Körpers mit Cyanamidsalzen untersucht. Da Dimethylsulfat mit Cyanamidnatrium bereits bei gewöhnlicher Temperatur äußerst heftig reagiert, so wurde bei dem folgenden Versuch Cyanamidkalzium angewandt. Bringt man ein Mol dieses Körpers mit der doppeltmolekularen Menge Dimethylsulfat in wässriger Lösung zusammen, so erwärmt sich die Mischung nach einigem Schütteln bis zum Sieden, und es entwickelt sich Dimethylamin. Durch Zugabe von Natriumhydroxyd führt man die Reaktion quantitativ zu Ende und bindet das entstandene Dimethylamin, indem man es in Salzsäure einleitet. Auf die Isolierung des ohne Zweifel auch hier intermediär gebildeten Dimethylcyanamids wurde verzichtet.

Die geschilderten Versuche zeigen jedenfalls, daß Cyanamidnatrium bezw. Kalzium in vielen Fällen vorzüglich zur Darstellung disubstituierter und auch monosubstituierter Cyanamide geeignet sind. Da die Ueberführung der Dialkylcyanamide in sekundäre Amine leicht gelingt, so scheint hiermit ein neuer und bequemer Weg zur Gewinnung der letzteren gegeben.

Im folgenden seien einige Versuche mit β-Naphtylcyanamidnatrium beschrieben, welche den von W. Traube und A. v. Wedelstädt[16] mit Phenylcyanamidnatrium ausgeführten analog sind.

Das β-Naphtylcyanamid wurde bereits früher von Heller und Bauer[17] aus β-Naphtyldithiokarbamat erhalten, allerdings

16. Berichte d. D. Ch. G. 33, 1383.
17. J. pr. (2) 65, 381.

in schlechter Ausbeute. Das zu den hier geschilderten Reaktionen benutzte Produkt wurde nach der zuerst von A. W. Hofmann[18] für Phenylcyanamid angegebenen Methode durch Entschwefelung des Mononaphtylsulfoharnstoffs mit Bleiacetat dargestellt. Zu dem Sulfoharnstoff gelangt man, indem man aus β-Naphtylamin und Kaliumsulfocyanat (Rhodankalium) sulfocyansaures β-Naphtylamin darstellt, welches sich beim Schmelzen in β-Naphtylsulfoharnstoff umlagert:

$$C_{10}H_7.NH_3.S.CN = C\begin{cases} NH_2 \\ S \\ N\langle_{H}^{C_{10}H_7} \end{cases}$$

Bei den folgenden Reaktionen wurde niemals das Natriumsalz des Naphtylcyanamids als solches dargestellt, sondern stets eine mit der äquimolekularen Menge Natriumäthylat versetzte Lösung von Naphtylcyanamid in absolutem Alkohol benutzt.

Wird eine solche Lösung mit der entsprechenden Menge Benzylchlorid zusammengebracht, so gelangt man zum Benzylnaphtylcyanamid

$$C_{10}H_7.N.CN.CH_2.C_6H_5.$$

In ähnlicher Weise erhält man aus Naphtylcyanamidnatrium und Chloressigsäureäthylester den Naphtylcyanamidoessigsäureäthylester:

$$C_{10}H_7.N.CN.CH_2.COO.C_2H_5,$$

der durch Verseifung die freie Säure:

$$C_{10}H_7.N.CN.CH_2.COOH$$

liefert.

Aethylenbromid kann mit Naphtylcyanamidnatrium unter Bildung von zwei verschiedenen Körpern reagieren. Durch Anwendung eines großen Ueberschusses von Aethylenbromid bei der Reaktion gelangt man zu einem Körper, der noch ein Atom Brom enthält:

$$BrCH_2.CH_2Br + NaN\begin{matrix}CN\\C_{10}H_7\end{matrix} =$$

$$Br.CH_2.CH_2N\begin{matrix}CN\\C_{10}H_7\end{matrix} + NaBr.$$

In einem kleinen Teil des angewandten Aethylenbromids werden jedoch beide Bromatome substituiert:

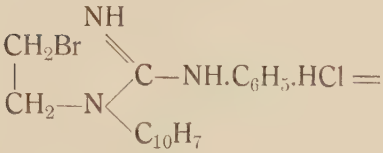
$$\begin{matrix}CH_2Br\\|\\CH_2Br\end{matrix} + \begin{matrix}NaN<^{CN}_{C_{10}H_7}\\NaN<^{CN}_{C_{10}H_7}\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2—N<^{CN}_{C_{10}H_7}\\|\\CH_2—N<^{C_{10}H_7}_{CN}\end{matrix} + 2NaBr.$$

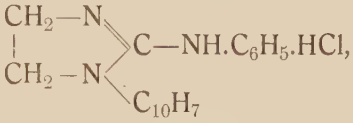
Aus dem ersten Körper, dem Bromäthylnaphtylcyanamid, wird durch Schmelzen mit Anilinchlorhydrat eine bromfreie, starke Base erhalten, deren Analyse die Bruttoformel: $C_{19}H_{17}N_3$ ergibt. Die Bildung dieses Körpers kann man durch die Annahme erklären, daß zunächst eine Anlagerung des Bromäthylnaphtylcyanamids an das Anilinchlorhydrat stattfindet nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_2Br\\|\\CH_2—N<^{CN}_{C_{10}H_7}\end{matrix} + HCl.NH_2.C_6H_5 =$$

$$\begin{matrix}CH_2Br & NH\\| & \|\\CH_2—N & C—NH.C_6H_5.HCl.\\ & C_{10}H_7\end{matrix}$$

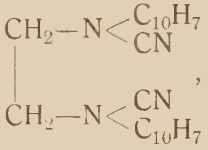
Aus dieser Verbindung tritt dann sofort Bromwasserstoff aus, und es entsteht ein ringförmiger Körper, der ein Glyoxalinderivat darstellt:





das Chlorhydrat des β-Naphtylphenylamidotrihydroglyoxalins.

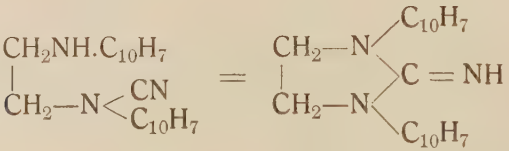
Wie schon oben erwähnt, entstand bei der Einwirkung von zwei Molekülen Naphtylcyanamidnatrium auf ein Molekül Aethylenbromid ein Körper



den man als Dinaphtyldicyanäthylendiamin bezeichnen kann. Dieser Körper zeigt kaum noch basischen Charakter: bei einstündigem Kochen mit 20 prozentiger Salzsäure geht er vollständig in Lösung, indem eine seiner Cyangruppen durch Verseifung abgespalten wird. Aus dieser Lösung wird durch Natriumhydroxyd ein stark basisch reagierender Körper gefällt; er bläut rotes Lackmuspapier und bildet selbst mit schwachen Säuren leicht lösliche Salze.

Diese Eigenschaften des Körpers lassen darauf schließen, daß bei der Abspaltung der Cyangruppe ein Ringschluß

eingetreten ist. Die Annahme, daß nur die eine Cyangruppe des Dinaphtyldicyanäthylendiamins gegen Wasserstoff ausgetauscht worden ist, läßt sich nicht aufrecht erhalten, wenn man berücksichtigt, daß das dann entstandene Dinaphthylcyanäthylendiamin nur schwach basisch reagieren dürfte. Intermediär wird dieser Körper bei der Reaktion wohl entstehen; doch lagert er sich dann sofort unter Ringschließung in ein Glyoxalin um, wobei sich die neuentstandene Amingruppe mit der unberührt gebliebenen Cyangruppe unter Amidinbildung vereinigt:



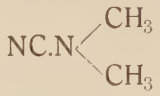
Den so entstandenen Körper kann man Dinaphtyliminotetrahydroglyoxalin oder Aethylendinaphtylguanidin nennen. Kristallisierte Salze des Körpers zu erhalten, war nicht möglich.

Zwei Versuche, die den bisher angeführten analog sind, wurden dann noch durch Einwirkung von Trimethylenbromid auf o.Tolylcyanamidnatrium ausgeführt. Die betreffenden Cyanamide wurden in entsprechender Weise erhalten wie das Naphtylcyanamid.

Experimenteller Teil.

Zu den folgenden Versuchen wurde technisches Cyanamidnatrium bezw. Kalzium verwandt. Hiervon enthielt das erste Produkt 95 % Cyanamidnatrium, während die Kalziumverbindung nur aus 55 % Cyanamidkalzium bestand und durch größere Mengen Kalziumoxyd (15 %) und Graphitkohlenstoff (13 %) verunreinigt war.

Dimethylcyanamid.



Neun Gramm Cyanamidnatrium techn. (1 Mol. = 8,6 g Na_2CN_2) werden in einem gut vorgewärmten Mörser staubfein gepulvert und in 100 ccm absolutem Alkohol suspendiert. Alsdann werden 28,4 g Methyljodid (2 Mol.) hinzugefügt und das Ganze 3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Hierbei geht nahezu sämtliches Cyanamidnatrium in Lösung. Destilliert man nun den Alkohol ab, und extrahiert den Rückstand mit siedendem absoluten Aether, so wird das bei der Reaktion gebildete Dimethylcyanamid vom Aether aufgenommen, während das Jodnatrium nahezu vollständig ungelöst zurückbleibt. Die abfiltrierte ätherische Lösung wird nach dem Verdampfen des

Aethers bei gewöhnlichem Druck destilliert. Der bei 163° übergehende Teil enthält die Hauptmenge des Dimethylcyanamids. Auch aus der vorher bei 140—160° übergegangenen Fraktion läßt sich durch nochmalige Destillation eine geringe Menge Dimethylcyanamid gewinnen. Das gesamte so erhaltene Produkt wird nochmals der Destillation unterworfen und hierdurch reines bei 163,5° (korrigiert) siedendes Dimethylcyanamid erhalten. Die Ausbeute betrug 4,2 g reines Präparat, d. h. 60 % der Theorie. Die verhältnismäßig geringe Ausbeute ist offenbar darauf zurückzuführen, daß ein Teil des Dimethylcyanamids sich mit den Alkoholdämpfen verflüchtigt, wenn, wie oben angegeben, aus der nach erfolgter Umsetzung aus Cyanamidnatrium und Jodmethyl resultierenden Lösung der Alkohol verdampft wird.

Analyse:

0,1098 g Subst.: 0,2070 g CO_2; 0,0849 g H_2O.

0,1061 g Subst.: 37,2 ccm N über 33 proz. Kalilauge (18°, 744 mm).

Für $C_3H_6N_2$ (70,06):

Ber.: C 51,42; H 8,64; N 40,03.

Gef.: C 51,41; H 8,65; N 39,72.

Diisoamylcyanamid.

$(C_5H_{11})_2N.CN$.

9 g fein gepulvertes techn. Cyanamidnatrium (1 Mol. = 8,6 g Na_2CN_2) werden in 100 ccm absolutem Alkohol suspendiert und 30,2 g Isoamylbromid (2 Mol.) hinzugefügt. Das so hergestellte Gemisch erhitzt man 3 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden, wobei sich eine geringe Menge Brom-

natrium abscheidet, während der größere Teil desselben im Alkohol gelöst bleibt. Alsdann destilliert man den Alkohol bei vermindertem Druck ab und schüttelt den aus Bromnatrium und einem schweren Oel bestehenden Rückstand im Scheidetrichter mit Wasser und Aether aus. Hierbei wird das Oel von dem Aether aufgenommen, während das Bromnatrium durch das Wasser in Lösung gebracht wird. Die ätherische Schicht wird abgehoben und 12 Stunden mit Natriumsulfat getrocknet. Alsdann saugt man die ätherische Lösung vom Natriumsulfat ab, verdampft den Aether und destilliert das zurückbleibende Oel bei vermindertem Druck. Das bei 14 mm Druck und 134° übergehende Produkt ist Diisoamylcyanamid. Durch nochmalige Destillation wird es analysenrein erhalten. Die Ausbeute betrug 13,5 g = 75 % der Theorie.

Analyse:

0,1464 g Subst.: 19,2 ccm N über 33proz. Kalilauge (18°, 764 mm).

Für $C_{11}H_{22}N_2$ (182,19):

Ber.: N 15,37.

Gef.: N 15,26.

aa'Dibenzylharnstoff.

$(C_6H_5.CH_2)_2N.CO.NH_2$.

9 g fein gepulvertes techn. Cyanamidnatrium (1 Mol. = 8,6 g Na_2CN_2) werden in 100 ccm absolutem Alkohol suspendiert und 25,3 g Benzylchlorid (2 Mol.) hinzugefügt. Das ganze wird 12—24 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei sich Chlornatrium am Boden und an

den Wandungen des Gefäßes in Krusten abscheidet. Darauf läßt man die Reaktionsmasse erkalten, saugt vom ausgeschiedenen Chlornatrium ab und destilliert den Alkohol des Filtrats bei vermindertem Druck ab. Der sirupartige Rückstand erstarrt bei längerem Stehen an der Luft und Reiben mit einem Glasstabe zu einer kristallinischen Masse. Durch Abpressen auf Ton wird dieselbe von der größten Menge eines anhaftenden Oeles befreit und durch Umlösen aus 50 prozentigem Alkohol in feinen, weißen Nadeln kristallisiert erhalten. Durch nochmaliges Umlösen aus 50 proz. Alkohol bekommt man den Körper analysenrein. Sein Schmelzpunkt beträgt 125° koriggiert und seine Analyse stimmt auf den unsymmetrischen Dibenzylharnstoff. Die Ausbeute an reinem kristallisiertem Präparat betrug 8,5 g = 35% der Theorie.

Analyse:

0,1719 g Subst.: 0,4710 g CO_2; 0,1032 g H_2O.

0,1962 g Subst.: 20,1 ccm N über 33 proz. Kalilauge (22°, 758 mm).

Für $C_{15}H_{16}ON_2$ (240,14):

Ber.: C 74,93; H 6,72; N 11,67.

Gef.: C 74,72; H 6,71; N 11,63.

aa'Dibenzylcyanamid.

$(C_6H_5.CH_2)_2N.CN$.

14.6 g fein gemahlenes techn. Cyanamidkalzium (1 Mol. = 8,0 g $CaCN_2$) werden in 100 ccm 50 proz. Alkohol suspendiert, 25,3 g Benzylchlorid (2 Mol.) hinzugefügt und das Ganze 12—24 Stunden am Rückflußkühler im Sieden erhalten.

Alsdann destilliert man die gesamte Masse mit Wasserdampf, wodurch der Alkohol und nicht umgesetztes Benzylchlorid abgetrieben werden. Geht kein Oel mehr über, so filtriert man den Kolbeninhalt nach dem Erkalten ab. Der auf dem Filter verbleibende durch Kohle grau gefärbte Rückstand wird im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure gut getrocknet und alsdann fein gemahlen. Das so erhaltene Mehl extrahiert man im Soxhlet-Apparat mit Petroläther. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Dibenzylcyanamid in großen, wasserhellen Tafeln vom Schmelzpunkt 53,5° korr. ab. Die Ausbeute betrug 13,2 g kristallisiertes Produkt (60 % der Theorie).

Analyse:

0,2451 g Subst.: 0,7278 g CO_2; 0,1394 g H_2O.

0,2454 g Subst.: 27,0 ccm N über 33 proz. Kalilauge (20°, 759 mm).

Für $C_{15}H_{14}N_2$ (222,13):

Ber.: C 81,04, H 6,35; N 12,61.

Gef.: C 80,98; H 6,36; N 12,63.

Dibenzylamin.

$(C_6H_5.CH_2)_2.NH$.

2 g Dibenzylcyanamid werden mit 30 ccm 20 proz. Salzsäure während einer Stunde am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Hierbei tritt vollständige Lösung des Cyanamids ein. Alsdann verdünnt man die so erhaltene Lösung mit 100 ccm siedendem Wasser. Beim Erkalten derselben scheidet sich das Chlorhydrat des Dibenzylamins in [illegible] hellen, kleinen Blättchen aus, die durch Umkristallisieren aus

wenig absolutem Alkohol rein erhalten werden. Die Ausbeute war quantitativ (2,1 g kristallisierte Substanz). Der Schmelzpunkt des Chlorhydrats stimmte mit den Angaben in der Literatur überein (256° korr.).

1.2.4.Cyanamidodinitrobenzol.

$C_6H_3.(NO_2)_2.NH.CN.$

9 g techn. Cyanamidnatrium (1 Mol. = 8,6 g Na_2CN_2) werden staubfein gepulvert und in 100 ccm absolutem Alkohol suspendiert. Alsdann werden 20,2 g 1.2.4.Chlordinitrobenzol (1 Mol.) in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und zu dem in Alkohol suspendierten Cyanamidnatrium hinzugefügt. Die Mischung wird während 3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Hierbei färbt sich die Masse rotbraun, und es scheidet sich ein gelbrot gefärbter Körper ab. Darauf destilliert man den Alkohol ab, löst den festen Rückstand in einem Liter heißen Wassers und filtriert. Nunmehr fügt man zu dem Filtrat 30 ccm verdünnte Schwefelsäure, wodurch ein gelblich-weiß gefärbter Körper ausfällt. Er wird abgesaugt und aus wenig absolutem Alkohol umgelöst. Nach nochmaligem Umlösen beträgt der Schmelzpunkt des krystallinischen Körpers 168° korr. Die Ausbeute an reinem Präparat betrug 12,5 g oder 60 % der Theorie.

Das bei der Reaktion zuerst entstandene Natriumsalz läßt sich aus Methylalkohol in schönen gelben Nadeln kristallisiert erhalten.

Analyse:

0,1862 g Subst.: 0,2756 g CO_2; 0,0336 g H_2O.

0,1126 g Subst.: 25,6 ccm N über 33proz. Kalilauge (18°, 778 mm).

Für $C_7H_4O_4N_4$ (208,07):

Ber.: C 40,38; H 1,93; N 26,94.

Gef.: C 40,46; H 2,01; N 26,95.

2.4.Dinitranilin.

$C_6H_3.(NO_2)_2.NH_2$.

6 g 1.2.4.Cyanamidodinitrobenzol werden mit 30 ccm 20prozentiger Salzsäure zwei Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Alsdann gießt man die Reaktionsmasse in zwei Liter siedendes Wasser und filtriert heiß. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das 2.4.Dinitranilin in kleinen gelben Prismen vom Schmelzpunkt 187° ab. Nach nochmaligem Umlösen aus viel heißem Wasser ist der Körper analysenrein. Die Ausbeute betrug 4 g = 75 % der Theorie.

Analyse:

0.1638 g Subst.: 33,5 ccm N über 33prozentiger Kalilauge (20°, 745 mm).

Für $C_6H_5O_4N_3$ (183,07):

Ber.: 22,96 % N.

Gef.: 23,04 % N.

4.4.Dichlorazoxybenzol.

$C_6H_4Cl.N.O.N.ClC_6H_4$.

9 g fein gepulvertes techn. Cyanamidnatrium (1 Mol. = 8,6 g Na_2CN_2) werden in einer aus 31,4 g p.Chlornitrobenzol (2 Mol.) und 100 ccm Alkohol hergestellten Lö-

sung suspendiert und 4 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Alsdann wird der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Durch Umlösen aus wenig absolutem Alkohol erhält man alsdann einen in feinen gelben Nadeln krystallisierenden Körper, dessen Schmelzpunkt nach nochmaligem Umlösen 155° korrig. beträgt. Die Ausbeute betrug 20 g kristallisiertes Produkt oder 80 % der Theorie. Durch die Analyse wurde der Körper als das bereits von Heumann dargestellte 4.4' Dichlorazoxybenzol identifiziert.

Analyse:

0,2366 g Subst.: 21,0 ccm N über 33prozentiger Kalilauge (17° 766 mm).

Für $C_{12}H_8ON_2Cl_2$ (266,99):

Ber.: N 10,49.

Gef.: N 10,40.

Dimethylamin.

$(CH_3)_2.NH$.

88 g fein gemahlenes techn. Cyanamidkalzium (1 Mol. = 48 g $CaCN_2$) werden in einem Rundkolben von 1 Liter Inhalt in 200 ccm Wasser suspendiert und durch einen Tropftrichter allmählich unter beständigem Umschütteln 160 g Dimethylsulfat techn. (2 Mol. = 151,2 g) hinzugefügt. Durch den Kork des Kolbenhalses geht, außer dem Tropftrichter, das Kühlrohr eines Rückflußkühlers, dessen oberes Ende durch eine Rohrleitung mit einer Stock'schen Vorlage verbunden ist. Die Vorlage ist mit 200 ccm 20prozentiger Salz-

säure beschickt und steht mit einer gleichfalls mit Salzsäure gefüllten Waschflasche in Verbindung.

Beim Hinzutropfen des Dimethylsulfats erwärmt sich die Reaktionsmasse bis zum Sieden, gleichzeitig entweicht bereits eine kleinere Menge Dimethylamin, die in den Vorlagen absorbiert wird. Ist alles Dimethylsulfat zugegeben, so erhält man die Reaktionsmasse noch eine halbe Stunde im Sieden und läßt sie dann erkalten. Nunmehr kehrt man den Kühler um, fügt 100 g festes Natriumhydroxyd zur Reaktionsmasse hinzu und destilliert allmählich sämtliche Flüssigkeit in die Stock'sche Vorlage über. Darauf läßt man durch den Tropftrichter noch 50 ccm Wasser zu der Reaktionsmasse hinzufließen, destilliert dasselbe ebenfalls über und erhitzt den Kolben in einem Oelbade allmählich bis auf 170°. Hierdurch wird fast die gesamte Menge des entstandenen Dimethylamins und Ammoniaks in die Vorlage überdestilliert. Den Inhalt der Vorlagen, der noch saure Reaktion zeigen muß, verdampft man bei vermindertem Druck zur Trockne und extrahiert den absolut trocknen Rückstand im Soxhlet-Apparat mit getrocknetem, alkoholfreiem Chloroform. Hierdurch geht alles Dimethylaminchlorhydrat in Lösung während das Ammoniumchlorid zurückbleibt. Aus der Chloroformlösung kristallisiert das Dimethylaminchlorhydrat beim Erkalten in feinen Nadeln aus, die bei 172° schmelzen. Die Ausbeute an reinem Präparat betrug 40,1 g = 82 % der Theorie.

Die Darstellung des β-Naphtylcyanamids.

a) β-Naphtylsulfoharnstoff.

$C_{10}H_7.NH.CO.NH_2$.

40 g β-Naphtylamin werden in etwas weniger als der berechneten Menge verdünnter Salzsäure in der Wärme gelöst und eine heiße, konzentrierte Lösung von 30 g Kaliumsulfocyanat in Wasser hinzugefügt. Beim Erkalten der Mischung fällt das Sulfocyanat des Naphtylamins in kleinen, silberglänzenden Blättchen aus. Die Ausbeute betrug 60 g kristallisiertes Präparat.

Zur Umwandlung dieses Körpers in β-Naphtylsulfoharnstoff schmilzt man 60 g desselben in einem Glaskolben und erhält die Schmelze während 6 Stunden auf 100°. Nach dem Erkalten pulvert man die erstarrte Schmelze und extrahiert das Pulver mehrere Male mit 250 ccm siedendem 96prozentigem Alkohol. Beim Abkühlen der alkoholischen Lösung fällt der Naphtylsulfoharnstoff in weißen rhombischen Blättchen aus, deren Schmelzpunkt bei 186° korrig. liegt. Die Ausbeute betrug 50 g.

b) β-Naphtylcyanamid.

$C_{10}H_7.NH.CN$.

Die Darstellung erfolgt nach der von A. W. Hofmann für Phenylcyanamid angegebenen Methode durch Entschwefelung des Mononaphtylsulfoharnstoffs mit Bleiazetat in alkalischer Lösung.

Man rührt 50 g pulverisierten Naphtylsulfoharnstoff mit wenig Wasser in einen Rundkolben von etwa 1 Liter Inhalt

zu einem dicken Brei an. Darauf fügt man 100 ccm 33prozentiger Kalilauge hinzu und erhitzt das Ganze solange zum Sieden, bis eine fast vollständig klare Lösung entsteht. Inzwischen hat man eine Lösung von 80 g Bleiazetat in 30 ccm Wasser auf 100° erwärmt, und tropft diese nunmehr unter beständigem Umschütteln zu der alkalischen Reaktionsmasse hinzu. Hierbei scheidet sich eine große Menge Bleisulfid aus, sodaß der Kolbeninhalt alsbald einen schwarzen Brei bildet. Hat man alles Bleiazetat zugegeben, so erhitzt man die Reaktionsmasse noch eine halbe Stunde zum Sieden und filtriert sie alsdann heiß ab. Nachdem das Filtrat erkaltet ist, fällt man dasselbe mit Essigsäure, wobei man dafür sorgt, daß die Temperatur der Lösung 20° nicht übersteigt. Ein Ueberschuß an Essigsäure ist zu vermeiden. So erhält man das Naphtylcyanamid in schönen Kristallen, die nach dem Absaugen auf Ton getrocknet werden. Alsdann löst man sie aus einem Gemisch von 2 Teilen Chloroform und 1 Teil Petroläther um und gelangt so zu weißen, langen, oft fächerartig angeordneten Prismen. Der Schmelzpunkt beträgt 102° (korr.). Es wurden 35 g reines Präparat erhalten.

Analyse:

0,1428 g Subst.: 0,4108 g CO_2; 0,0614 g H_2O.

0,1308 g Subst.: 18,8 ccm N über 33prozentiger Kalilauge (17°, 752 mm).

Für $C_{11}H_8N_2$ (168,08):

Ber.: C 78,57; H 4,80; N 16,66.

Gef.: C 78,46; H 4,81; N 16,54.

β-Naphtylbenzylcyanamid.

$C_{10}H_7.N.CN.CH_2.C_6H_5$.

Man löst 10 g Naphtylcyanamid in einer aus 1,3 g Natrium und 50 ccm absolutem Alkohol dargestellten Lösung von Natriumäthylat und fügt 7,5 g Benzylchlorid hinzu. Alsdann erhitzt man die Mischung eine halbe Stunde am Rückflußkühler zum Sieden, filtriert das abgeschiedene Chlornatrium ab und dampft das Filtrat bis auf 20 ccm ein. Beim Erkalten scheidet sich das Naphtylbenzylcyanamid in wasserhellen Kristallen aus, die nach nochmaligem Umlösen aus absolutem Alkohol den Schmelzpunkt 149° korrig. zeigen. Die Ausbeute an kristallisiertem Präparat betrug 13 g.

Analyse:

0,2125 g Subst.: 0,6521 g CO_2; 0,1045 g H_2O.

0,1736 g Subst.: 16,0 ccm N über 33 prozentiger Kalilauge (15°, 757 mm).

Für $C_{18}H_{14}N_2$ (258,13):

Ber.: C 83,72; H 5,46; N 10,86.

Gef.: C 83,69; H 5,50; N 10,76.

β-Naphtylcyanamidoessigsäureäthylester.

$C_{10}H_7.N.CN.CH_2.COO.C_2H_5$.

Eine absolut alkoholische Lösung von 10 g Naphtylcyanamid und 1,3 g Natrium werden mit 7,2 g Chloressigsäureäthylester während einer Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Alsdann dampft man die vom ausgeschiedenen Chlornatrium getrennte Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein. Der zurückbleibende schwach rötlich gefärbte Sirup erstarrt

zum größten Teil in der Kälte beim Reiben mit einem Glasstab. Die Kristallmasse wird auf Ton abgepreßt und aus einem aus gleichen Teilen absolutem Alkohol und Petroläther bestehenden Gemisch umgelöst. So erhält man den Naphtylcyanamidoessigsäureäthylester in kleinen Nadeln, die nach nochmaliger Umkristallisation konstant bei 72° korrig. schmelzen. Die Ausbeute an reinem, kristallisierten Produkt betrug 12 g.

Analyse:

0,1717 g Subst.: 0,4454 g CO_2; 0,0846 g H_2O.

0,1546 g Subst.: 15,0 ccm N über 33prozentiger Kalilauge (17°, 757 mm).

Für $C_{15}H_{14}O_2N_2$ (254,13):

Ber.: C 70,84; H 5,55; N 11,03.

Gef.: C 70,74; H 5,51; N 11,24.

β-Naphtylcyanamidoessigsäure.

$C_{10}H_7.N.CN.CH_2.COOH$.

5 g β-Naphtylcyanamidoessigsäureäthylester werden mit einer 0,7 g Natriumhydroxyd enthaltenden wässrigen Lösung bis zur Auflösung des Esters auf dem Wasserbad unter Umrühren erwärmt. Nach dem Erkalten filtriert man und versetzt das Filtrat, welches das Natriumsalz der Naphtylcyanamidoessigsäure enthält, mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwachsauren Reaktion. Es fällt dann die freie Säure in mikroskopisch feinen Nadeln aus, die abfiltriert und aus wenig absolutem Alkohol umgelöst werden. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 208° korrig. Es wurden 3,7 g kristallisiertes Präparat erhalten.

Analyse:

0,1755 g Subst.: 0,4442 g CO_2; 0,0720 g H_2O.

0,1432 g Subst.: 15,1 ccm N über 33 prozentiger Kalilauge (16°, 761 mm).

Für $C_{13}H_{10}O_2N_2$ (226,10):

Ber.: C 69,02; H 4,46; N 12,39.

Gef.: C 69,02; H 4,61; N 12,34.

Bromäthylnaphtylcyanamid.

$BrCH_2.CH_2.N.CN.C_{10}.H_7$.

10 g Naphtylcyanamid werden in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst und eine aus 1,3 g Natrium bereitete Natriumäthylatlösung hinzugefügt. Diese Lösung gibt man zu einer Mischung aus 35 g Aethylenbromid und einer gleichen Menge Alkohol. Das Gemisch wird dann an einem gut wirkenden Rückflußkühler etwa eine Stunde auf dem Wasserbade im Sieden erhalten. Darauf destilliert man den größten Teil des Alkohols ab und entfernt aus dem Rückstand das Aethylenbromid, welches nicht an der Reaktion teilgenommen hat, durch Destillation mit Wasserdampf. Nach dem Erkalten schüttelt man den Kolbeninhalt, der aus einem dicken Oel und einer wässrigen Bromnatriumlösung besteht, mit Aether aus. Hierbei geht ein Teil des Oeles, nämlich das Bromäthylnaphtylcyanamid, in den Aether über, während der andere Teil, das Dinaphtyldicyanäthylendiamin, als flockige Masse teils in dem Aether, teils in der wässrigen Lösung suspendiert bleibt. Saugt man nun die ganze Masse ab, so bleibt das Dinaphtyldicyanäthylendiamin auf der Nutsche zurück, während man ein aus zwei Schichten bestehendes

Filtrat erhält. Die ätherische Schicht wird abgehoben und der Aether verdunstet. Es bleibt ein gelblich gefärbter kristallinischer Körper zurück, der, aus wenig Alkohol umgelöst, in kleinen, farblosen Prismen kristallisiert. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Bromäthylnaphtylcyanamids beträgt 100° korrig. Die Ausbeute an reinem, kristallisiertem Produkt betrug 8,5 g.

Analyse:

0,1784 g Subst.: 0,3704 g CO_2; 0,0652 g H_2O.

0,1828 g Subst.: 16,0 ccm N über 33prozentiger Kalilauge (18°, 759 mm).

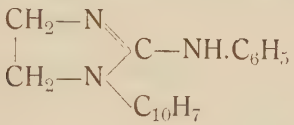
0,3018 g Subst.: 0,2064 g AgBr.

Für $C_{13}H_{11}N_2Br$ (275,02):

Ber.: C 56,72; H 4,00; N 10,18; Br 29,06.

Gef.: C 56,62; H 4,09; N 10,11; Br 29,10.

β-Naphtylphenylamidotrihydroglyoxalin.



4 g Bromäthylnaphtylcyanamid und 2,4 g Anilinchlorhydrat werden staubfein gepulvert, in einem Reagenzglase gut miteinander gemischt und im Oelbade allmählich auf 170° erhitzt. Gegen 150° tritt ein Aufschäumen ein: es entweicht Bromwasserstoff. Nachdem man die braune Schmelze während einer Stunde auf 170° gehalten hat, läßt man sie erkalten. Das erstarrte Produkt zerreibt man und löst es aus wenig absolutem Alkohol unter Anwendung einer Spur Tierkohle um. So erhält man das Glyoxalinderivat in schönen,

wasserhellen Kristallen, die bei 174,5° korrig. schmelzen. Die Ausbeute an reinem Präparat betrug 5,5 g.

Analyse:

0,1674 g Subst.: 0,4870 g CO_2; 0,0912 g H_2O.

0,1502 g Subst.: 19,1 ccm N über 33prozentiger Kalilauge (19°, 762 mm).

Für $C_{19}H_{17}N_3$ (287,16):

Ber.: C 79,44; H 5,97; N 14,64.

Gef.: C 79,34; H 6,09; N 14,70.

Der Körper hat stark basische Eigenschaften, und gibt ein kristallisiertes Chlorhydrat.

Dinaphtyldicyanäthylendiamin.

$C_{10}H_7.N.CN.CH_2.CH_2.CN.N.C_{10}H_7$.

10 g Naphtylcyanamid werden in einer aus 1,3 g Natrium hergestellten Natriumäthylatlösung gelöst und 5,6 g Aethylenbromid hinzugefügt. Dann erhitzt man die Mischung während 4 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden, wobei sich das entstehende Bromnatrium zum Teil abscheidet, zum Teil aber auch im Alkohol gelöst bleibt. Darauf destilliert man den Alkohol ab und extrahiert den Rückstand zur Entfernung des Natriumbromids mit Wasser, trocknet ihn durch Abpressen auf Ton und löst ihn aus wenig Eisessig unter Zusatz einer Spur Tierkohle um. So erhält man das Dinaphtyldicyanäthylendiamin in wasserhellen, oft büschelförmig angeordneten, kleinen Nadeln, deren Schmelzpunkt 194° korrig. beträgt. Der Körper ist in Alkohol schwer löslich. Die Ausbeute betrug 8 g kristallisiertes Präparat.

Analyse:

0,1936 g Subst.: 0,5644 g CO_2; 0,0886 g H_2O.

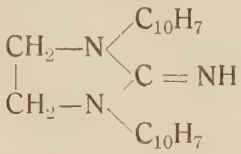
0,1242 g Subst.: 16,8 ccm N über 33 prozentiger Kalilauge (17°, 753 mm).

Für $C_{24}H_{18}N_4$ (362,18):

Ber.: C 79,55; H 5,01; N 15,48.

Gef.: C 79,50; H 5,12; N 15,58.

Dinaphtyliminotetrahydroglyoxalin.



4 g Dinaphtyldicyanäthylendiamin werden fein gepulvert und eine Stunde mit 20 ccm 20 prozentiger Salzsäure am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Alsdann fügt man 200 ccm Wasser hinzu und filtriert heiß; aus dem heißen Filtrat wird durch Ammoniak die Base als weißer kristallinischer Körper gefällt. Er wird abgesaugt und über Schwefelsäure im Vakuumexsikkator getrocknet. Durch Umlösen aus absolutem Alkohol erhält man die Base in kleinen, glänzenden Nadeln, die bei 258° korrig. schmelzen. Die Ausbeute an kristallisiertem Präparat betrug 2,2 g.

Analyse:

0,1145 g Subst.: 0,3438 g CO_2, 0,0578 g H_2O.

0,0979 g Subst.: 10,8 ccm N über 33 prozentiger Kalilauge (20°, 749 mm).

Für $C_{23}H_{19}N_3$ (337,18):

Ber.: C 81,89; H 5,68; N 12,47.

Gef.: C 81,89; H 5,64; N 12,48.

Das bei obigen Versuch zuerst entstehende Chlorhydrat kann aus verdünnter Salzsäure kristallisiert erhalten werden.

Diphenyldicyantrimethylendiamin.

$C_6H_5.N.CN.CH_2.CH_2.CH_2.CN.N.C_6H_5$.

Zu einer Lösung von 10 g Phenylcyanamid und 2 g Natrium in 100 ccm Alkohol fügt man 8 g Trimethylenbromid und erhält das Gemisch während 3 Stunden am Rückflußkühler im Sieden. Alsdann destilliert man den Alkohol ab, extrahiert den trocknen Rückstand zur Entfernung des entstandenen Bromnatriums mit Wasser und kristallisiert ihn aus wenig absolutem Alkohol um. So erhält man einen bei 103° korrig. schmelzenden Körper. Die Ausbeute betrug 8 g kristallisierte Substanz.

Analyse:

0,2086 g Subst.: 0,5650 g CO_2; 0,1121 g H_2O.

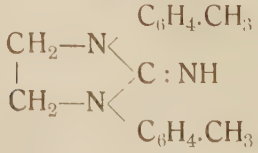
0,1932 g Subst.: 34,0 ccm N über 33prozentiger Kalilauge (15°, 743 mm).

Für $C_{17}H_{16}N_4$ (276,16):

Ber.: C 73,91; H 5,84; N 20,30.

Gef.: C 73,87; H 6,01; N 20,17.

Diorthotolyliminotetrahydroglyoxalin.



10 g o-Tolylcyanamid werden in einer aus 1,8 g Natrium

bereiteten Natriumäthylatlösung gelöst und 7 g Aethylenbromid hinzugefügt. Die Mischung wird darauf während 3 Stunden zum Sieden erhitzt, und alsdann der Alkohol abdestilliert. Da sich aus dem Rückstand, welcher aus Natriumbromid und einem Sirup besteht, ein kristallinischer Körper nicht isolieren läßt, so wird derselbe mit 30 ccm 20prozentiger Salzsäure eine Stunde im Sieden erhalten. Hierbei löst er sich nahezu völlig auf. Die so erhaltene Lösung filtriert man und versetzt das Filtrat nach dem Erkalten mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion. Es fällt ein weißer Körper aus, der durch Umkristallisieren aus Alkohol rein erhalten wird. Sein Schmelzpunkt liegt bei 183° korrig. Durch die Analyse wird er als ein Glyoxalinderivat identifiziert. Die Ausbeute betrug 6,5 g reines Präparat.

Analyse:

0,2135 g Subst.: 0,6019 g CO_2; 0,1398 g H_2O.

0,1936 g Subst.: 27,0 ccm N über 33prozentiger Kalilauge (18°, 752 mm).

Für $C_{17}H_{19}N_3$ (265,18):

Ber.: C 76,94; H 7,22; N 15,86.

Gef.: C 76,88; H 7,32; N 15,97.

Der experimentelle Teil vorliegender Arbeit wurde im I. Chemischen Institut der Universität Berlin im November 1910 begonnen und im Mai 1911 zu Ende geführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. W. Traube meinen ergebenen Dank auszusprechen für die Anregungen zu der vorliegenden Arbeit und für die mannigfachen Ratschläge, mit denen er mich in unausgesetzter Liebenswürdigkeit unterstützte.

Auch ist es mir eine angenehme Pflicht, Seiner Exzellenz dem Herrn Wirkl. Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Fischer für das Interesse an meiner Arbeit sowie das erwiesene Wohlwollen aufrichtig zu danken.

Lebenslauf.

Am 16. September 1888 wurde ich, Alfred Engelhardt, zu Elberfeld als Sohn des verstorbenen Kaufmanns Heinrich Engelhardt und seiner Frau Auguste geb. Brinkmann geboren. Ich bin lutherischer Konfession.

Von Ostern 1894 ab besuchte ich die Volksschule zu Elberfeld, welche ich zu Ostern 1898 verließ, um die dortige Oberrealschule zu absolvieren. Daselbst wurde mir bei meinem Abgang zu Ostern 1907 das Zeugnis der Reife zuerkannt. Dann studierte ich ein Semester in München und sieben Semester in Berlin Naturwissenschaften. Das anorganische Verbandsexamen legte ich im Frühjahr 1909 und das organische im Juli desselben Jahres am Ersten Chemischen Institut der Universität Berlin ab. Vom November 1909 bis August 1910 führte ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. F. Sachs einige Untersuchungen in der Naphtalinreihe aus, die infolge Erkrankung des Herrn Prof. Sachs abgebrochen werden mußten.

Ich besuchte die Vorlesungen und praktischen Uebungen folgender Professoren: v. Baeyer, Börnstein, Diels, E. Fischer, Grunmach, Nernst, Riehl, Röntgen, Rubens, Sachs, Sand, Stock, W. Traube, van't Hoff, Wahnschaffe, Wichelhaus. Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern bin ich zu Dank verpflichtet.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 26. Oktober 1911.